

ФИЗИЧЕСКИЕ ВСПЕНИВАЮЩИЕ АГЕНТЫ В ПРОИЗВОДСТВЕ СОВРЕМЕННЫХ ПЕНОМАТЕРИАЛОВ

*Кочуров Д.В., Аракелян А.Г., Паламарчук А.А., Шишакина О.А.
Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых (600000, г. Владимир, ул.
Горького, 87)*

Аннотация: Вспенивающие агенты применяются для создания пористой структуры полимеров. В результате реакции происходит образование газа и формируются ячеистые компоненты пластика. Количество и тип вспенивателя влияет на плотность конечного продукта и его пористую структуру. Различают два типа пористых структур: открытые и закрытые ячейки. Пластики с открытой ячеистой структурой содержат взаимосвязанные поры, позволяя газам проходить сквозь пустоты в пластике. Пластики с закрытой ячеистой структурой имеют отдельные, почти сферической формы поры. При вспенивании полимера происходит уменьшение его массы в пересчете на единицу его объема, т.е. уменьшение его плотности. В численном выражении уменьшение массы полимера соответствует выраженной в процентах части пенопластового изделия, занятой газом вместо полимерного материала, т.е. в основном объемной доле пор в общем объеме пенопластового изделия. Вспенивание полимеров с получением пенопластовых изделий может преследовать различные цели, такие, например, как снижение массы изделия, изготовление теплоизолирующего изделия, изготовление губок или иных впитывающих пеноматериалов либо изготовление поплавков. В зависимости от назначения пенопластового изделия необходимо учитывать, что в результате уменьшения массы полимера, соответственно увеличения доли пор механические, теплоизолирующие, химические и иные свойства материала могут претерпевать значительные изменения.

Ключевые слова: полимеры, пенопласт, физический порообразователь, физический газобразователь, легкокипящие жидкости.

PHYSICAL AGING AGENTS IN THE MANUFACTURE OF MODERN FOAM MATERIALS

*Palamarchuk A.A., Shishakina O.A., Kochurov D.V., Arakelyan A.G.
Vladimir State University. A.G. and N.G. Stoletovs (600000, Vladimir, Gorky St., 87)*

Annotation: Foaming agents are used to create the porous structure of polymers. As a result of the reaction, gas is formed and cellular plastic components are formed. The amount and type of blowing agent affects the density of the final product and its porous structure. There are two types of porous structures: open and closed cells. Plastics with an open cellular structure contain interconnected pores, allowing gases to pass through the voids in the plastics. Plastics with a closed cellular structure have separate, almost spherical pores. When a polymer is foamed, its mass decreases in terms of its volume, i.e. decrease its density. In numerical terms, the decrease in the mass of the polymer corresponds to the percentage of the foam plastic product occupied by gas instead of the polymer material, i.e. in the main volume fraction of pores in the total volume of the foam product. Foaming polymers with obtaining foam products can pursue various goals, such as, for example, reducing the mass of a product, making a heat insulating product, making sponges or other absorbent foams or making floats. Depending on the purpose of the foam product, it is necessary to take into account that as a result of a decrease in the mass of the polymer, respectively, an increase in the proportion of pores, the mechanical, heat insulating, chemical, and other properties of the material may undergo significant changes.

Key words: polymers, foam, physical blowing agent, low-boiling liquids.

Введение

Пенопластовые изделия изготавливают с применением порообразователей, которые примешивают к полимеру или растворяют в нем и которые обеспечивают образование или выделение в нем газа. Образование газа может при этом происходить в результате разложения (диссоциации) или реакции порообразователя либо присутствующих в нем компонентов. Процесс выделения газа часто инициируют и/или вызывают путем нагрева

и/или химической реакции.

При вспенивании полимера происходит уменьшение его массы в пересчете на единицу его объема, т.е. уменьшение его плотности. В численном выражении уменьшение массы полимера соответствует выраженной в процентах части пенопластового изделия, занятой газом вместо полимерного материала, т.е. в основном объемной доле пор в общем объеме пенопластового изделия [1].

Вспенивание полимеров с получением пенопластовых изделий может преследовать различные цели, такие, например, как снижение массы изделия, изготовление теплоизолирующего изделия, изготовление губок или иных впитывающих пеноматериалов либо изготовление поплавков. Развитие ряда ведущих отраслей техники, таких как авиастроение, судостроение, холодильная промышленность и т.д. требовало создания специальных материалов, имеющих низкий объемный вес, высокую прочность, хорошие тепло- и электроизоляционные свойства, стойкость к влаге и агрессивным средам. Большие требования предъявляет к новым материалам и строительная индустрия, являющаяся в настоящее время одним из основных потребителей пенопластов. Широкое применение пенопласты нашли также в автомобилестроении, рыбной промышленности и других важнейших отраслях техники. Легкие, прочные и гигиеничные материалы получили широкое распространение и для изготовления предметов быта [10].

Свойства пенопластов определяются типом полимеров, на основе которых получены пенопласты, относительным содержанием твердой и газовой фаз, параметрами морфологической структуры: формой, размером, строением и ориентацией ячеек. У некоторых пенопластов проявляется анизотропия свойств: их характеристики могут существенно отличаться вдоль и поперек течения композиции при формировании материала.

Отличительной чертой всех пенопластов является низкая теплопроводность (по теплоизоляционным свойствам пенопласты превосходят традиционные теплоизолирующие материалы) и высокая способность поглощать вибрацию и звук, благодаря чему они нашли самое широкое применение в качестве теплоизоляционных и звукопоглощающих материалов [13]. Строение пенопластов делает их хорошими сорбентами жидких продуктов. Способность пенопластов поглощать вибрацию и звук, сорбировать водные пары и жидкости возрастает с увеличением удельной доли открытых ячеек. Гигроскопичность и водопоглощение зависят также от степени гидрофильности полимера.

В зависимости от назначения пенопластового изделия необходимо учитывать, что в результате уменьшения массы полимера, соответственно увеличения доли пор

механические, теплоизолирующие, химические и иные свойства материала могут претерпевать значительные изменения [6].

Вспенивающие агенты или порообразователи представляют собой неорганические или органические соединения, которые в результате их действия на полимерный материал в процессе его переработки приводят к получению пористых литых изделий или изделий из пеноматериалов.

Особенностью физических вспенивающих агентов являются возможности их модификации при вспенивании, учитывая, их физическое состояние. Уместно привести следующие три примера:

1. Экстракция твердого соединения из полимерной композиции;
2. Испарение жидкости внутри полимерной композиции;
3. Расширение сжиженного газа.

В первых патентах, выданных в Англии в 1846 г., были описаны, способы получения губчатой резины с использованием карбоната аммония и жидкостей с низкой температурой кипения [3].

Требования к вспенивающим агентам

Экспериментальные исследования, проведенные за последние годы, позволили выявить наиболее важные характеристики вспенивающих агентов, которые должны лечь в основу анализа новых вспенивающих агентов.

Характеристики "идеальных" физических вспенивающих агентов.

1. Отсутствие токсичности и запаха.
2. Отсутствие коррозионных свойств.
3. Негорючесть.
4. Отсутствие возможности модификаций свойств термопласта даже в случае частичной растворимости вспенивающего агента в термопластичной композиции.
5. Термостабильность и отсутствие протекания химической реакции в газообразном состоянии.
6. Малое давление пара при температуре окружающей среды (что облегчает проведение работ)
7. Высокая скорость испарения
8. Высокий удельный вес.
9. Более низкая диффузия в газообразном состоянии в термопласте по сравнению со скоростью диффузии в воздухе.

Особенности процесса вспенивания физическими вспенивающими агентами

Если не учитывать действия твердых веществ, образующихся при термической

деструкции и играющих роль зародышеобразователей пор, то трудно отличить "химический" процесс вспенивания от "физического" процесса вспенивания.

Ячейки полимерной матрицы формируют изменения физического состояния материала, например, при испарении жидкости, выходе сжатого газа и растворении жидкости, при этом эти субстанции называются физическими вспенивающими агентами. Другими словами, физические вспенивающие агенты – это газы или жидкости, которые растворяются в расплавленном полимере под давлением. При понижении давления они улетучиваются, формируя ячеистые компоненты пластика. Наиболее распространённые газы для физического вспенивания это диоксид углерода, азот и воздух. Процесс физического вспенивания газами требует специального оборудования в силу того, что введение газа в полимер должно происходить, когда тот находится в жидком состоянии. Жидкие вспенивающие агенты обычно являются растворителями с низкой точкой кипения. Они растворимы в пластифицированном, находящемся под давлением, полимере и по мере уменьшения давления, такие растворители улетучиваются, формируя ячеистую структуру [2, 14].

Кроме того, важно учитывать относительные величины растворимости газообразных продуктов в расплаве термопласта. Действительно, независимо от способа их получения, например за счет термодеструкции или в результате протекания физического процесса, образующиеся газообразные соединения, которые находятся под действием высоких температур и давлений, полностью или частично растворимы в расплаве. Снижение давления, наблюдаемое при литье под давлением расплава полимерного материала в форму, уменьшает предел насыщения и приводит к вспениванию за счет разделения двух фаз (вязкоупругой и газообразной фаз).

Следовательно, новое равновесное состояние зависит от следующих факторов:

1. от давления газа и поверхностного натяжения на границе раздела фаз в образующихся газовых пузырьках;
2. от вязкости расплава, охлаждающегося при вспенивании;
3. от концентрации при насыщении растворенного вспенивающего агента (только для физических вспенивающих агентов).

Указанное равновесие обуславливает соответствующие характеристики готового литого изделия в зависимости от теплообмена и давления в полости формы [4].

Эффективность физических вспенивателей зависит от их растворимости в полимере при определённых температурах и давлении. Рост ячеек зависит от давления газа, так как его растворимость в полимере уменьшается. Размер ячейки обусловлен давлением газа, эффективностью дисперсии, температурой плавления и наличием нуклеирующих агентов.

При затвердевании полимера путём охлаждения (для термопластов) и вулканизации или сшивания (для термоусадочных полимеров) происходит формирование пены. Поверхностно-активные вещества помогают поддерживать стабильность ячеек для очень текучих полимеров. Некоторая неэффективность при использовании физических вспенивателей может возникать при диффузии газовых вспенивателей в полимере и их разложения в полимерной матрице. Минимизация таких недостатков важна при выборе физического вспенивающего агента [5].

Свойства и способы применения физических вспенивающих агентов

Способы применения физических вспенивающих агентов для литья под давлением термопластичных пеноматериалов в основном неотделимы от методов переработки. Поэтому ниже будут рассмотрены вспенивающие агенты и соответствующие способы.

Из числа перечисленных выше физических способов вспенивания способ, основанный на использовании твердых материалов, растворимых в полимерах, не представляет практического интереса для литья под давлением термопластов.

Кроме того, в качестве инертного сжимающегося газа был выбран только азот. Он подается в экструдер под давлением и поступает во внутренние слои расплава термопласта. Затем указанную смесь интенсивно перемешивают, что приводит к частичному растворению газа. Снижение давления в полости формы приводит к расширению газа, что обуславливает протекание вспенивания.

Азот обладает в основном малым сродством к различным термопластам, и, следовательно, его выбор не зависит от применяемого сырьевого материала. Указанный способ получения пеноматериалов широко используется в США, но не нашел распространения в странах Западной Европы и в Японии [7].

Эффективность физического вспенивающего агента значительно зависит от выхода газообразных продуктов испарения, причем для вспенивания представляют интерес только жидкости, температура кипения которых не превышает 110°C. Следует учитывать соотношение между объемами жидкости и пара, получаемого при расширении определенного количества вспенивающего агента. Теоретически наиболее эффективный вспенивающий агент будет одновременно обладать высокой плотностью и низкой молекулярной массой.

Таблица - Характеристики физических вспенивающих агентов.

Вещество	Температура кипения, °С	Молекулярная масса	Удельный вес, г/см ³	Теплота парообразования, ккал/кг	Эффективность вспенивания	
					При температуре кипения	При температуре 100°C
Пентан	36,1	72,15	0,616	86	216	261

Трихлорфторметан	23,8	137,38	1,476	43,5	261	329
Дихлордифторметан	-29,8	120,9	1,311	39,8	219	255
Трихлортрифторэтан	47,6	187,39	1,565	35,1	219	255
Дихлортetraфторэтан	3,6	170,9	1,44	32,8	191	258

Из числа веществ, входящих в состав группы алифатических углеводородов, в первую очередь, следует отметить пентан.

Состав, разработанный для использования, согласно способу TAF (способ фирм «Тошира», «Асахи» и «Доу Кемикл»), в настоящее время предложен множеству предприятий, перерабатывающих пеноматериалы, однако указанное предложение было встречено с некоторой осторожностью. Указанная композиция выполнена на основе маточной смеси полистирола, содержащей пентан и весьма малое количество химического вспенивающего агента, играющего роль зародышеобразователя пор.

Пентан является весьма эффективным вспенивающим агентом, однако его главным недостатком является легкая воспламеняемость [9].

Большой интерес представляют фторсодержащие алифатические углеводороды, в частности, трихлорфторметан, дихлордифторметан, трихлортрифторэтан и дихлортetraфторэтан. Указанные соединения по своим характеристикам наиболее близки к требованиям, предъявляемым к вспенивающим физическим агентам, то есть они обладают негорючестью, весьма ограниченной токсичностью (практически безвредны для здоровья рабочих), очень высокой термостабильностью и химической стабильностью, и наконец, высокими диэлектрическими характеристиками.

Компания «Демаг» изготовила литьевую машину, снабженную устройством, обеспечивающим непосредственную подачу газообразного физического вспенивающего агента. Расход вводимых фторсодержащих соединений, используемых для указанных целей, можно довольно просто регулировать, что позволяет регулировать плотность получаемого изделия и внешний вид поверхности указанного изделия.

При получении смеси обеспечивается соответствие с оптимальной эксплуатацией возможностей вспенивания [8].

Сопоставление свойств химических и физических вспенивающих агентов.

При использовании химических вспенивающих агентов образующиеся продукты деструкции и выход газообразных продуктов достаточно хорошо известны. В случае прямых способов образования газов под давлением количество используемого азота в несколько раз превышает выход газообразных продуктов, образующихся при деструкции химического вспенивающего агента. Поэтому при работе машин не может не наблюдаться потеря из-за недостаточной герметичности. С другой стороны, так как растворение азота в

расплаве полимерного материала носит ограниченный характер, то в каждом отдельном случае работа машины имеет свои особенности. Для получения изделий из пеноматериалов эквивалентной плотности следует использовать в два раза большее количество фторсодержащих углеводородов путем их прямой подачи под давлением или использованием вспенивающегося гранулята. Параметры процесса переработки также определяют растворимость используемого вспенивающего агента.

Физические способы вспенивания из-за простоты их осуществления не сопровождаются возникновением проблем, связанных с пылью или разделением компонентов смеси, которые присущи способам, предполагающим использование химических вспенивающих агентов.

В данном случае можно предусмотреть установки для пневмотранспорта и для хранения в бункерах.

К тому же, в данном случае не наблюдается протекания каких-либо коррозионных процессов или изменения окраски, как при разложении химического вспенивающего агента, и получаемые литые изделия обладают лучшим качеством поверхности, чем изделия, полученные при применении химического способа вспенивания [11].

В области физических вспенивающих агентов будет наблюдаться тенденция, в частности, к использованию менее дорогостоящих агентов. Две перспективы особенно интересны: разработка способов вспенивания с использованием воды и разработка способов, обеспечивающих применение воздуха в качестве вспенивающего агента.

Физические вспениватели составляют около 90% рынка вспенивающих агентов. В основном, они применяются в термоусадочных пенах: полиуретанах, полиэфирах и эпоксидных смолах. Также, но в меньшей степени, они используются для вспенивания термопластов низкой плотности, в особенности, полистирола. До сегодняшнего дня флюорокарбонаты являлись одними из наиболее распространённых жидких физических вспенивателей. Однако по экологическим соображениям, учитывая, что флюорокарбонаты могут негативно влиять на озоновый слой атмосферы, рынок перешёл на метиленхлорид [12].

Список литературы

1. В.Г. Микульский. Строительные материалы и изделия - Москва: АСВ, 2009. 520 с.
2. В.Г. Бортников. Теоретические основы и технологии переработки пластических масс - Москва: ИНФРА-М, 2015. 480 с.
3. И.Н. Бакирова, А.М. Кочнев. Лабораторный практикум по полимерным материалам: учебное пособие - Казань: Издательство КНИТУ, 2013. 84 с.

4. А.А. Мухутдинов, С.В. Степанова, О.А. Сольяшинова. Физико-химические методы очистки газов: лабораторный практикум - Казань: Издательство КНИТУ, 2012. 47 с.
5. Д.Р. Ерова. Технология склеивания изделий из композиционных материалов: учебное пособие - Казань: Издательство КНИТУ, 2014. 56 с.
6. В.Ю. Чухланов, Ю.Т. Панов, А.В. Синявин, Е.В. Ермолаева. Газонаполненные пластмассы: учебное пособие - Владимир: Издательство ВлГУ, 2008. 152 с.
7. И.А. Гришанова, Л.Н. Абуталипова. Переработка полимерных материалов в сфере обувного производства: учебное пособие - Казань: Издательство КНИТУ, 2014. 63 с.
8. Л.А. Алимов, В.В. Воронин. Строительные материалы: учебник для бакалавров - Москва: Академия, 2012. 320 с.
9. К.Н. Попов, М.Б. Каддо. Строительные материалы: учебник для вузов - Москва: Студент, 2012. 440 с.
10. Ю.И. Киреева. Строительные материалы: учебное пособие - Минск: Новое знание, 2005. 399 с.
11. Д.П. Клемпнер. Полимерные пены и технологии вспенивания - Санкт-петербург: Профессия, 2009. 599 с.
12. С.К. Дербиков Декоративные элементы для фасадов и внутренней отделки зданий // Строительство: новые технологии - новое оборудование. 2010. №2. С.41-44
13. Колосова А.С., Сокольская М.К., Виткалова И.А., Торлова А.С., Пикалов Е.С. Современные полимерные композиционные материалы и их применение // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2018. №5. С. 245-256. - URL: <https://applied-research.ru/ru/article/view?id=12252> (дата обращения 31.10.2018)
14. Колосова А.С., Сокольская М.К., Виткалова И.А., Торлова А.С., Пикалов Е.С. Современные методы получения полимерных композиционных материалов и изделий из них // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2018. №8. С. 123-129. - URL: <https://applied-research.ru/ru/article/view?id=12378> (дата обращения 31.10.2018)